

Különböző sterilizési eljárások hatása a linuron adszorpciójára néhány talajtípusban

CSERHÁTI TIBOR, VÉGH ANTAL és KECSKÉS MIHÁLY

*Növényvédelmi Kutató Intézet és MTA Talajtani
és Agrokémiiai Kutató Intézete, Budapest*

A környezetvédelmi szempontok előtérbe kerülésével egyre nagyobb jelentőséget nyernek a talajba jutó növényvédőszeres lebomlási, „kiürülési” mechanizmusára vonatkozó vizsgálatok. A korszerű követelmények olyan szerek előállítását szorgalmazzák, melyek az optimális behatási idő után mikrobiológiai és kémiai úton biológiailag hatástalan vegyületekké bomlanak. A két bomlástípus szétválasztásához feltétlenül szükséges azonban a steril és intakt talajban mért bomlási sebesség meghatározása. Több szerző [4, 6] megállapítása szerint a talaj adszorpció csökkenti a hatóanyag molekula degradációját, mások szerint [3] nem befolyásolja, illetve növeli [7]. Az adszorpció általában a talaj humuszanyagán játszódik le [1] komplexképzés formájában [2], az adszorpciós folyamat egyensúlyának eléréséhez szükséges idő 3–9 óra között változik [5]. Amennyiben az adszorpció tényleg befolyásolja a linuron bomlását, az intakt és steril talajban mért bomlási sebességek különbsége nem a mikrobiológiai bomlásra lesz jellemző, hanem magába foglalja a sterilizés hatására létrejövő adszorpciós változások okozta eltéréseket is.

Munkánk célja az volt, hogy a különböző sterilizési módok hatását vizsgáljuk a linuron adszorpciójára különböző talajokban.

Vizsgálati anyagok és módszerek

A vizsgálatokat futóhomokkal, barnafölddel és tőzeggel végeztük az alábbi sterilizési eljárásokat alkalmazva:

Kémiai sterilizés: talajra számított 5% formaldehidet szobahőmérsékleten 72 óráig reagáltattunk a talajjal.

Sugárzásos sterilizés: 3 Megarad

Autoklávós sterilizés: 24 óránként háromszor 1 óra hőtartás 1,5 at. túlnyomáson.

Hőlégt sterilizés: 4 óra 150–155 °C hőmérsékleten.

Az intakt és különböző módon sterilizett 1 g talajmintákhoz 5 ml végtér-fogatban a várható adszorpciónak megfelelő mennyiségű linuront adtunk (futóhomokhoz 30 µg, barnaföldhöz, 50 µg, tőzeghez 200 µg), majd 22–24 °C hőmérsékleten 3, illetve 24 óráig rázattuk.

A ráztatás befejezése után az oldatok tisztáját lecentrifugáltuk, a felülúszó 2 ml-et 5 ml n-hexánnal kiráztuk és a hexános oldat extinkcióját mértük 1 cm-es küvettában n-hexán oldattal szemben a linuron elnyelési maximumán, 230 nm hullámhosszon. A linuron fajlagos extinkciójának, hexán-víz megoszlási hányadosának és a talaj hexánoldható 230 nm-en elnyelést mutató anyag-tartalmának alapján az adszorbeált anyagmennyiség számítható volt. Az adszorpciós kísérleteinket 5 párhuzamossal, 2 ismétlésben végeztük.

Az egyes kezelések vizes felülúszóit a linuron nyomok eltávolítására még 3×10 ml hexánnal kiráztuk, majd G5-ös üvegszűrőn szűrtük és meghatároztuk extinkciójukat 220 nm hullámhosszon 1 cm-es küvettában desztillált vízzel szemben. Amennyiben szükséges volt, az oldatokat desztillált vízzel hígítottuk.

A talaj szárazanyagtartalmára vonatkozó adszorpció számításához meghatároztuk a talajok nedvességtartalmát 105 °C hőmérsékleten súlyállandóságig történő szárítással.

A vizes extraktumot Kieselgel HF₂₅₄ vékonyréteg lemezen az alábbi térfogatarányú futtatószer keverékekben próbáltuk meg szétválasztani:

	benzol:	metanol:	ecetsav:
a)	90	16	8
b)	66	32	16
c)	18	64	32

Futtatás után a lemezeket levegőn szárítottuk, majd UV lámpa alatt értékeltük.

Eredmények és értékelésük

A kísérletekben felhasznált talajok néhány vizsgálati adatát és a kapott adszorpciós értékeket az 1. és 2. táblázatban foglaljuk össze.

A módszer átlagos szórását $s = 0,9 \mu\text{g}$ linuronnak találtuk, amely a futóhomokra $V = 7,68$; barnaföldre $V = 4,61$; tőzegre $V = 0,51$ átlagos variációs

1. táblázat

A kísérletekben felhasznált talajok néhány vizsgálati adata

(1) A talajfajlás típusa	pH	(2) K. adszorpció tényező	(3) Vezetőképesség μS
A) Futóhomok	8,40	9,81	98
C) Barnaföld	7,95	13,37	580
B) Tőzeg	7,40	31,24	2950

koefficiens jelent. A 24 órás kontrollhoz, mint 100 %-hoz viszonyított értékeket a 3. táblázatban tüntetjük fel.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy mindhárom talaj adszorpciós képessége jelentős mértékben eltér egymástól. A különbségek még tovább növekednek, ha az adszorpciós adatokat — a nedvességtartalom ismeretében — talaj szárazanyagára vonatkoztatjuk (4. táblázat).

A különböző sterilizációs eljárások és adszorpciós idők között futóhomok esetében a nagy variációs koefficiens miatt szignifikáns különbségeket nem tudunk megállapítani.

2. táblázat

A linuron adszorpciója különböző módon sterilizett talajokban
(μg linuron/g talaj \pm szórástérték)

(1) A talaj típusa	(2) Adszorpció idő óra	(3) Kontroll	(4) Sterilizációs módok			
			(5) kémiai	(6) sugárzásos	(7) autoklávus	(8) hőlégtsterilizálás
A) Futóhomok	3	12,4 \pm 0,8	12,0 \pm 0,6	11,6 \pm 0,9	11,1 \pm 0,7	12,5 \pm 0,4
	24	11,5 \pm 0,5	11,4 \pm 0,3	11,9 \pm 0,9	12,3 \pm 0,9	11,7 \pm 0,3
B) Barnaföld	3	14,0 \pm 0,9	17,5 \pm 0,8	18,0 \pm 0,6	16,9 \pm 0,5	22,1 \pm 0,9
	24	18,7 \pm 1,1	20,6 \pm 1,1	17,2 \pm 0,7	21,9 \pm 0,9	22,5 \pm 1,2
C) Tőzeg	3	168,0 \pm 1,3	166,9 \pm 1,7	172,7 \pm 1,1	171,9 \pm 0,8	171,3 \pm 0,7
	24	186,4 \pm 2,2	187,2 \pm 1,4	190,4 \pm 1,8	192,3 \pm 1,7	188,1 \pm 1,2

3. táblázat

A linuron adszorpciója különböző módon sterilizett talajfélésegekben
a 24 órás kontroll %-ában

(1) A talaj típusa	(2) Adszorpció idő óra	(3) Kontroll	(4) Sterilizációs módok			
			(5) kémiai	(6) sugárzásos	(7) autoklávus	(8) hőlégtsterilizálás
A) Futóhomok	3	107,8	104,3	100,9	96,5	108,8
	24	100	99,1	103,5	107,0	101,7
B) Barnaföld	3	74,9	93,6	96,3	90,4	118,2
	24	100	110,2	92,0	117,1	120,3
C) Tőzeg	3	90,1	89,5	92,7	92,2	91,9
	24	100	100,4	102,1	103,2	100,9

4. táblázat

Intakt talajok linuron adszorpciója 24 óra rázatás után
talaj szárazanyagra vonatkoztatva

(1) A talaj típusa	(2) Nedvességtartalom			(3) Adszorbeált linuron μg talaj száraz- anyag
	X	s	V	
A) Futóhomok	0,49	0,006	1,12	11,6
B) Barnaföld	6,64	0,080	1,20	20,0
C) Tőzeg	47,85	0,202	0,42	357,4

Barnaföldnél a kémiai, autoklávus és hőlégtsterilizálás egyaránt szignifikánsan nagyobb adszorpciót eredményezett. Az adszorpció egyensúly csak a sugárzásos és hőlégtkezelte mintákban állt be a 3 óra alatt, a fenti időpontig a kontroll minta adszorpcióját találtuk a leglassúbnak.

Tőzeg esetében a sugárzásos és autoklávózott minták adszorpciója nagyobb szignifikánsan a kontrollénál. Az adszorpció egyensúly 3 óra alatt

egyetlen esetben sem állt be — legkevésbé a kontroll és a kémiailag sterilizett mintákban.

A jelenségek magyarázatára feltételeztük, hogy az adszorpciós kapacitás növekedése a talaj humusztartalom szerkezetében bekövetkező változásokkal függ össze. A humusztartalomban bekövetkező lebomlást a vízzeloldhatóvá tett, ultraibolya elnyelő anyagok extinkció értékének változásával próbáltuk nyomon követni. Erre vonatkozó adatainkat a 5. táblázatban foglaljuk össze.

5. táblázat

A talajokból vízzel extrahálható, ultraibolya elnyelő anyagok extinkció értékei különböző sterilizési módok esetén 220 nm hullámhosszon

(1) A talaj típusa	(2) Kontroll	(3) Sterilizési módok			
		(4) kémiai	(5) sugárzásos	(6) autoklávus	(7) hőlégszterilizés
A) Futóhomok	0,645	0,597	0,987	0,802	1,253
B) Barnaföld	1,705	1,840	3,566	3,422	4,836
C) Tőzeg	8,586	10,14	11,02	21,46	18,86

Az adatokból arra következtettünk, hogy a legnagyobb szerkezetromboló hatása a hőlégszterilizésnek van. Legkisebb hatást a kémiai sterilizés mutatja, tehát a bomlás főleg a hőhatásnak tulajdonítható. Nem tudtunk azonban magyarázatot találni arra, hogy a sterilizési módok miért nem azonos módon befolyásolják a talajok vízzeloldható extrakt tartalmának növekedését. Az eltérések oka valószínűleg a humusz eltérő sajátságai-ban keresendő.

A talajszerkezet megváltozására utaló extinkció értékek és adszorbeált linuron mennyiségek között a szignifikáns különbségeket mutató barnaföld és tőzeg esetében lineáris korrelációt számoltunk az $y = bx + a$ összefüggés szerint, ahol y = a vizes extraktum 220 nm-en mért extinkciója x = az 1 g talaj által adszorbeált linuron mennyiség μg -ban

Számításaink eredményeit a 6. táblázatban közöljük.

6. táblázat

Lineáris korreláció a talajok vizes extraktumának extinkciója és a linuron adszorpciós képessége között

(1) A talaj típusa	n	b	a	r	$r_{90}\%$
A) Barnaföld	5	0,241	—1,797	0,4077	0,8054
B) Tőzeg	5	1,558	—280,4	0,6679	0,8054

Az adatokból látható, hogy a lineáris összefüggés még 90% biztonság szinten sem igazolható. Az egységnyi extinkció érték növekedésére eső linuron adszorpció növekedés szignifikánsan eltér a két talaj esetében, ami ismét a talaj adszorbeáló frakciójának eltérő szerkezetére utal.

Vékonyrétegekromatográfiás kísérleteinkből megállapítható, hogy megfelelő elmozdulást csak a nagy mennyiségű poláros oldószert tartalmazó c. jelű futtatószer keverékben kaptunk. A felvitt anyag nem vált szét, elnyúló mezőt alkotott, amiből arra következtettünk, hogy a vízzel oldható extrakt különböző molekulású anyagok keveréke, melyek sokasága vékonyrétegekromatográfiás módszerrel vizsgálati körülményeink között nem választható szét.

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy a kémiai (formaldehides), sugárzásos, autoklávos- és hőlégmenterilezés egyaránt növeli a barnaföld és tőzegtalaj linuron adszorpciós kapacitását és esetenként csökkenti az adszorpciós egyensúly beállásához szükséges időt. A jelenséget a talaj humusztartalom sterilizálás hatására bekövetkező szerkezetváltozásával magyarázzuk. Nem sikerült lineáris összefüggést kimutatnunk a talaj adszorpciós kapacitásának és a szerkezetváltozásra utaló vizes extraktum ultraibolya extinkció értékének növekedése között.

Irodalom

- [1] FEILLER, S.: Adsorptive binding of simazine in forest soils; investigation of the reasons for the appearance of residue damage in forest nurseries. *Arch. Forstwesen.* **19.** 115—134. 1970.
- [2] HANCE, R. J.: Complex formation as an adsorption mechanism for linuron and atrazin. *Weed Res.* **11.** 106—110. 1971.
- [3] HANCE, R. J.: Soil organic matter and the adsorption and decomposition of the herbicides atrazine and linuron. *Soil Biol. Biochem.* **6.** 39—42. 1974.
- [4] MOYER, J. R., HANCE, R. J. S. & McKONE, C. E.: The effects of adsorbents on the rate of degradation of herbicides incubated with soil. *Soil Biol. Biochem.* **4.** 307—311. 1972.
- [5] SCHREIBER, J. D. & VOLK, V. V.: Kinetics and thermodynamics of isopropyl-N-(3-chlorophenyl)-carbamate sorption on several Oregon soils. *Abstr. Meet. Weed Sci. Soc. Am.* 219—231. 1969.
- [6] SMITH, A. E.: Degradation, adsorption and volatility of di-allate and tri-allate in prairie soils. *Weed Res.* **10.** 331—339. 1970.
- [7] SÜSS, A. E., EBEN, C. & SIEGMUND, H.: Behaviour of adsorbed herbicides in the soil and their availability for the plant. *Ergebnisse der 9. Deutschen Arbeitbesprechung über Fragen der Unkrautbiologie und Bekämpfung.* 1972. Stuttgart-Hohenheim. *Z. Pfl Krank. Pfl Schutz. Sonderheft* **6.** 65—75. 1972.

Érkezett: 1977. május 25.

Effect of Different Ways of Sterilization on Adsorption of Linuron in Some Soil Types

T. CSERHÁTI, A. VÉGH and M. KECSKÉS

Research Institute for Plant Protection and Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

It was established, that the sterilization with formaldehyde, with radiation, with heat as well as in autoclave increases the linuron adsorption capacity of brown earth (brown forest soil: Ramann type) and peat soil, occasionally it decreases the time needed to reach the adsorption equilibrium. The phenomenon is explained by the change in the

structure of the humus content on the effect of sterilization. There was no linear correlation between the adsorption capacity of the soil and the increase of the UV extinction value of the water extract characterizing the changes in the humus structure.

Table 1. Some data of the investigated soils. (1) Soil type. (2) K adsorption constant. (3) Conductivity in μS . A) Blown sand. B) Brown earth (Ramann type). C) Peat.

Table 2. Adsorption of linuron in soils sterilized in different ways, (μg linuron/g soil \pm standard deviation). (1) Soil type. (2) Adsorption time in hours (3) Control. (4) Ways of sterilization: (5) chemically, (6) with radiation, (7) in autoclave, (8) with heat. A) Blown sand. B) Brown earth (Ramann type), C) Peat.

Table 3. Adsorption of linuron in the % of the 24 hours' control in soils sterilized in different ways. Signs as on Table 2.

Table 4. Linuron adsorption of "intact" soils after 24 hours' shaking calculated to soil dry matter. (1) Soil type. (2) Moisture content. (3) Adsorbed linuron $\mu\text{g/g}$ soil dry matter, A) Blown sand. B) Brown earth (Ramann type). C) Peat.

Table 5. UV extinction values of water extract of soils sterilized in different ways (at 220nm). (1) Soil type. (2) Control. (3) Ways of sterilization: (4) chemically, (5) with radiation, (6) in autoclave, (7) with heat. A) Blown sand. B) Brown earth (Ramann type). C) Peat.

Table 6. Linear regression between the extinction of water extracts of soils and the adsorption capacity of linuron. (1) Soil type. n = sample number, b = the slope, a = the intercept, r = the coefficient of regression of the linear function. A) Brown earth (Ramann type). B) Peat.

Wirkung der Sterilisierung auf die Linuronadsorption im Falle verschiedener Bodentypen

T. CSERHÁTI, A. VÉGH und M. KECSKÉS

Forschungsinstitut für Pflanzenschutz und Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass die Linuron-Adsorptionskapazität der Braunerde und des Torfbodens durch Sterilisierung mit Formaldehyd, mit Bestrahlung, im Autoklaven und mit Heissluft gleichermassen erhöht und die bis zum Eintreten des Adsorptionsgleichgewichtes benötigte Zeitdauer von Fall zu Fall verkürzt wird. Diese Erscheinung kann durch die infolge der Sterilisation des Humusgehaltes von Böden erfolgte Strukturveränderung erklärt werden. Es konnte kein linearer Zusammenhang zwischen der Bodenadsorptionskapazität und der Erhöhung des ultravioletten Extinktionswertes des wässrigen Extraktes, der auf die Strukturänderung hinweisen soll, bewiesen werden.

Tab. 1. Einige Untersuchungsangaben der im Versuch verwendeten Böden. (1) Bodentyp. (2) Adsorptionsfaktor, K. (3) Leitfähigkeit, μS . A) Flugsand. B) Braunerde. C) Torf.

Tab. 2. Linuronadsorption auf verschiedenartig sterilisierten Böden (μg Linuron/g Boden \pm Streuung). (1) Bodentyp. (2) Adsorptionsdauer (Stunde). (3) Kontrolle. (4) Sterilisierungsarten: (5) Chemische Sterilisation; (6) Sterilisation durch Bestrahlung; (7) Sterilisation im Autoklaven; (8) Sterilisation mit Heissluft. A) Flugsand. B) Braunerde. C) Torf.

Tab. 3. Linuronadsorption in Böden, die auf verschiedene Art sterilisiert wurden, in % des 24stündigen Kontrollwertes. Bezeichnungen s. bei Tab. 2.

Tab. 4. Linuronadsorption von intakten Böden nach 24stündigem Schütteln (auf die Trockensubstanz des Bodens bezogen). (1) Bodentyp. (2) Feuchtigkeitsgehalt. (3) Adsorbiertes Linuron, $\mu\text{g/g}$ Boden-Trockensubstanz. A) Flugsand. B) Braunerde. C) Torf.

Tab. 5. Extinktionswerte von aus den Böden mit Wasser extrahierbaren, im Ultraviolett (bei 220 m μ) absorbierenden Stoffen im Falle verschiedener Sterilisationsarten. (1) Bodentyp. (2) Kontrolle. (3) Sterilisationsart: (4) Chemische: (5) durch Bestrahlung; (6) im Autoklaven; (7) mit Heissluft. A) Flugsand. B) Braunerde. C) Torf.

Tab. 6. Lineare Korrelation zwischen der Extinktion der wässrigen Bodenextrakte und der Linuron-Adsorptionsfähigkeit der Böden. (1) Bodentyp. n = Anzahl der Proben; b = Richtungsfaktor; a = Ordinatenabschnitt. r = Regressionskoeffizient A) Braunerde. B) Torf.

Влияние стерилизации на адсорбцию линурона в различных типах почвы

Т. ЧЕРХАТИ, А. БЕГ и М. КЕЧКЕШ

Научно-исследовательский институт защиты растений и Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии ВАН, Будапешт

Резюме

Установили, что химическая стерилизация (формальдегидная), облучение, автоклавная стерилизация и стерилизация горячим воздухом увеличивают ёмкость поглощения линурона в бурых лесных и торфяных почвах и в отдельных случаях снижают время, необходимое для наступления адсорбционного равновесия. Это явление объясняется изменением структуры гумуса в почве под влиянием стерилизации. Не установили линейной зависимости между ёмкостью поглощения почвы и повышением величины ультрафиолетовой экстинкции водного экстракта, указывающим на изменение структуры.

Табл. 1. Некоторые показатели для почв, использованных в опыте. (1) Тип почвы: А) Сыпучий песок. В) Бурая лесная почва. С) Торф. (2) К фактор адсорбции. (3) Проводимость S.

Табл. 2. Адсорбция линурона на почвах, стерилизованных различным образом (г линурон/г почвы, *величина рассеивания). (1) Тип почва: А) Сыпучий песок. В) Бурая лесная почва. С) Торф. (2) Время адсорбции (час). (3) Контроль. (4) Метод стерилизации: (5) Химический. (6) Облучение. (7) Автоклавный. (8) Обработка горячим воздухом.

Табл. 3. Адсорбция линурона на почвах, стерилизованных различными методами в % от 24-часового контроля. Обозначения смотри в таблице 2.

Табл. 4. Адсорбция линурона в интактных почвах после 24-часового встряхивания в пересчете на сухое вещество почвы. (1) Тип почвы: (1) Сыпучий песок В) Бурая лесная почва, С) Торф. (2) Влажность. (3) Адсорбированный линурон г/г сухого вещества.

Табл. 5. Величины экстинкции, поглощающих ультрафиолетовое излучение, в водной вытяжке из почв, стерилизованных различными методами, при длине волны в 220 мм. (1) Тип почвы: А) Сыпучий песок. В) Бурая лесная почва. С) Торф. (2) Контроль. (3) Способы стерилизации: (4) Химический. (5) Облучение. (6) Автоклавный. (7) Обработка горячим воздухом.

Табл. 6. Линейная корреляция между экстинкцией водной вытяжки из почв и адсорбционной способностью линурона. (1) Тип почвы: А) Бурая лесная почва. В) Торф. n = количество образцов. b = тангенс направления. c = разница на ординате. g = регрессионный коэффициент.